

09/914 156  
PCT/EP 99/06680  
**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

EPO - DG 1

03. 12. 1999

**Bescheinigung**

86	
REC'D 10 DEC 1999	
WIPO	PCT

Die Aventis Research & Technologies GmbH & Co KG in Frankfurt am Main/  
Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zum Vergüten eines Supraleitermaterials mit hoher  
Remanenzinduktion, vergütetes Supraleitermaterial und des-  
sen Verwendung"

am 27. Februar 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüng-  
lichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol  
C 04 B 41/81 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 7. Oktober 1999

**Deutsches Patent- und Markenamt**

**Der Präsident**

Im Auftrag

Joost

Aktenzeichen: 199 08 597.8

## Beschreibung

Verfahren zum Vergüten eines Supraleitermaterials mit hoher Remanenzinduktion, vergütetes Supraleitermaterial und dessen Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Vergüten eines Supraleitermaterials, das

- 10 vergütete, nur ein Korn oder wenige Körner bzw. eine oder mehrere magnetische Domänen enthaltende Supraleitermaterial auf der Basis von (Y/SE)BaCuO mit hohen Werkstoffeigenschaften, insbesondere mit hoher Remanenzinduktion, und die Verwendung des vergüteten Materials.

Bei der Weiterentwicklung von supraleitenden Materialien ist es das Ziel, möglichst

- 15 hohe supraleitende und magnetische Eigenschaften zu erzeugen. Besondere Vorteile ergeben sich, wenn texturierte polykristalline oder nur ein oder wenige magnetische Domänen aufweisende supraleitende Materialien eingesetzt werden. Am besten sind die magnetischen Eigenschaften, wenn der Formkörper nur eine magnetische Domäne aufweist.

- 20 Ein wichtiges Einsatzgebiet von sogenannten massiven Formkörpern von Hochtemperatursupraleitern sind berührungsfrei arbeitende, selbststabilisierende Magnellager. Solche Lager enthalten Anordnungen von Permanentmagneten und

hochtemperatursupraleitenden Formkörpern:

Wenn sich ein hochtemperatursupraleitender Formkörper oberhalb seiner

- 25 Sprungtemperatur  $T_c$  im Feld eines Permanentmagneten befindet, wird er von einem magnetischen Fluß durchdrungen. Wird der Supraleiter dabei auf Temperaturen unterhalb der Sprungtemperatur abgekühlt, bleibt ein Teil des magnetischen Flusses im Supraleitermaterial eingefroren. Eine Verschiebung des

hochtemperatursupraleitenden Formkörpers ist in diesem Zustand nur unter

- 30 Kraftaufwendung möglich. Die Stabilität eines solchen Lagers ist umso größer, je mehr magnetischer Fluß im Supraleitermaterial eingefroren werden kann, das heißt, je höher der maximale Wert der Remanenzinduktion ist.

- 5 Verbesserte magnetische Eigenschaften wie z.B. höhere Werte der Remanenzinduktion und der Levitationskraft ermöglichen z.B. die Konstruktion von Magnettägern mit größerem Spalt zwischen den supraleitenden Komponenten und den Permanent- bzw. Elektromagneten. Dadurch können z.B. im Falle von Motoren mit supraleitenden Komponenten größere Unwuchten bzw. Abweichungen vom idealen Lauf der Rotoren zugelassen werden. Im Falle der Lagerung der Schwingmasse in Schwingmassenspeichern auf solchen Lagern können durch eine Vergrößerung des Spaltes die Sicherheitsreserven vergrößert bzw. vereinfacht, technisch und ökonomisch weniger aufwendig zu konstruierende Lagergeometrien
- 15 akzeptiert werden.

- Es besteht ein Bedarf für Formkörper mit guten supraleitenden und magnetischen Eigenschaften sowie einer ausreichenden mechanischen Stabilität, die ggf. auch für einen vorgegebenen Wert der Remanenzinduktion möglichst nicht von zu großem Formkörpervolumen sein sollen und daher eine möglichst hohe Magnetisierungskraft
- 20 aufweisen sollen, um leichter in entsprechende Anlagen eingepaßt zu werden. Vor allem besteht ein Bedarf, mit Formkörpern einerseits von wenigen Quadratzentimetern Fläche, andererseits mit deutlich größeren, evtl. segmentierten Formkörpern wie z.B. Ringen starke Magnete für den Temperaturbereich bis zu 77 K hoch bereitzustellen, der Temperatur des flüssigen Stickstoffs.

- 25 Eine Möglichkeit, die Remanenzinduktion eines solchen Formkörpers zu erhöhen, kann in der Vergrößerung der magnetischen Domänen durch Prozessieren größerer einkorniger Formkörper erfolgen. Das ist jedoch wegen der geringen Wachstumsraten der Phase (Y,SE)<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (= Phase 123) mit sehr langen Prozesszeiten verbunden. Zudem wird die Wachstumsfront in Formkörpern auf Basis (Y/SE)BaCuO mit weitgehend homogener Ausgangszusammensetzung mit zunehmender Größe der Körner instabil.

Monta et al., Mater. Sci. Eng. B53, 1998, 159-163, begegnen dem durch die Verwendung von Formkörpern mit gezielt eingestellter, nicht homogener Ausgangszusammensetzung, bei denen ein stärkerer chemischer Gradient im

5 Formkörper erzeugt wird. Es wurden YBaCuO-Formkörper, die aus einem aufgesetzten Dy-haltigen großflächigen Formkörper hergestellt. Auf dem großflächigen Formkörper saß wiederum ein Sm-haltiger Keim auf. Hierbei wurden maximale Werte der Remanenzinduktion von 1080 mT bei 77 K und 0 T erreicht. Bei diesem Verfahren wird zunächst der Dy-reiche Formkörper texturiert. Dieser Formkörper dient anschließend als großflächiger Keim für die Texturierung des Y-reichen Formkörpers. Dies bedeutet, daß hier zwei vollständige Texturierungsverfahren mit allen dazu notwendigen Prozessschritten durchgeführt werden müssen, was eine deutliche Erhöhung der Prozeßzeit bedingt.

Zudem ist aus der Herstellung der Formkörper auf Y-Basis bekannt, daß nur selten ein vollständiges Durchwachsen des zentralen Korn erreicht werden kann. In der Regel wird dieses zentrale Korn zu den Seiten und nach unten hin von einer nicht texturierten Schicht von etwa 1 bis 2 mm Dicke umgeben, in der die vor der Wachstumsfront hergeschobenen Partikel in der Restschmelze erstarren. Es wird davon ausgegangen, daß dies auch beim Wachstum des Dy-reichen Formkörpers bei Morita et al. der Fall war. In solchen Fällen ist kein Texturübertrag vom Dy-reichen Formkörper auf den Y-reichen Formkörper möglich. Der Y-reiche Formkörper würde dann polykristallin aufwachsen und entsprechend schlechte supraleitende Eigenschaften aufweisen. Es ergäbe sich dann bei diesem Verfahren eine sehr hohe Ausschußquote.

25 Die Herstellung von geeigneten Vorläufermaterialien für das Prozessieren sowie das Prozessieren der kombinierten Formkörper sind sehr aufwendig und bringen eine zusätzliche Verlängerung der Prozessierzeiten mit sich. Außerdem ist es für einige Anwendungen notwendig, die Größe der supraleitenden Formkörper möglichst gering zu halten, insbesondere, wenn sie in bestehende Anlagenkonstruktionen einzupassen sind.

Eine Vergrößerung der magnetischen Domänen ohne Vergrößerung der Formkörper kann in mit Rissen oder/und anderen Fehlstellen versehenen Formkörpern auch durch das Aushheilen solcher Fehlstellen nach dem in der Deutschen

35 Patentanmeldung 198 41 925.2 beschriebenen Verfahren erreicht werden. Diese

5 Patentanmeldung gilt durch ihre Benennung als vollständig in diese Anmeldung einbezogen.

Ferner sind aus Ikuta et al., Supercond. Sci. Techn. 11, 1998, 1345-1347, Formkörper auf Basis SmBaCuO bekannt, die einen hohen Anteil an Ag<sub>2</sub>O enthalten und eine Remanenzinduktion von bis zu 1700 mT ergaben. Solch ein Sm-reiches Supraleitermaterial kann jedoch nur recht schwierig und nicht an Luft hergestellt werden, da die supraleitende Phase Sm-123 unter solchen Bedingungen nicht stabil ist. Die Formkörperherstellung muß daher unter einer Schutzgasatmosphäre mit geringem Sauerstoffpartialdruck vorgenommen werden. Ferner wird in der Figur 2 dieser Publikation ein Vergleich zu YBaCuO-Formkörpern gezogen, deren Remanenzinduktion noch nicht einmal halb so groß ist wie die der Formkörper auf Basis SmBaCuO.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren vorzuschlagen, mit dem solche Supraleitermaterialien hoher Remanenzinduktion, hoher Levitationskraft oder/und hoher kritischer Transportstromdichte hergestellt werden können. Ferner ist es vorteilhaft, wenn diese Formkörper möglichst einfach und zuverlässig gefertigt werden können und wenn sie auch eine gewisse Festigkeit aufweisen.

Die Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren zum Vergüten von Formkörpern aus einem Supraleitermaterial auf Basis (Y/SE)BaCuO, das dadurch gekennzeichnet ist, daß auf mindestens einen Teil der Oberfläche des Formkörpers eine Beschichtung aus einem Auftragsmaterial aufgebracht wird, wobei das Auftragsmaterial zumindest teilweise bei einer tieferen Temperatur als das Formkörpermaterial schmilzt

oder/und bei einer tieferen Temperatur als jenes Material fließfähig ist und hierbei ggf. auf der Oberfläche des Formkörpers ausfließt, wobei der Formkörper mit dem aufgetragenen Auftragsmaterial auf eine Temperatur aufgeheizt wird, bei der das Formkörpermaterial noch nicht schmilzt oder/und noch nicht fließfähig ist, aber bei der das Auftragsmaterial im zumindest teilweise aufgeschmolzenen oder/und fließfähigen Zustand ist und wobei mindestens ein Teil eines Oberflächen-nahen Bereiches des Formkörpers bei dieser Temperatur oder/und einem nachfolgenden

35 Abkühlen modifiziert wird und bei dem der derart behandelte Formkörper beim Abkühlen oder/und bei einer nachfolgenden Wärmebehandlung mit Sauerstoff

5 angereichert wird, wobei die Modifizierung zur Erhöhung der Sauerstoffkonzentration oder/und der kritischen Stromdichte des mit Sauerstoff angereicherten Formkörpers beiträgt.

Das Supraleitermaterial kann ein Vorläufermaterial sein, das weitestgehend

10 chemisch homogen aufgebaut ist. Insbesondere bei einem solchen Vorläufermaterial ist es schwierig, größere Formkörper mit nur einer oder wenigen magnetischen Domänen herzustellen, während es bei Vorläufermaterialien mit einem stärkeren chemischen Gradienten aufgrund kombinierter Formkörper wie z.B. möglicherweise bei Morita et al. leichter fallen kann, große Formkörper herzustellen oder bisher überhaupt nur möglich war. Mit dem erfindungsgemäßen Vergütungsverfahren ist es 15 möglich, vergleichsweise große Formkörper aus einem weitestgehend chemisch homogen aufgebauten Vorläufermaterial herzustellen.

Das Supraleitermaterial enthält mindestens eine supraleitende oder supraleitfähige Phase, wobei die supraleitfähige Phase bei entsprechender Anreicherung mit Sauerstoff zu einer supraleitenden Phase wird. Es enthält vorzugsweise mindestens ein Seltenerd-Element (einschließlich Lanthan und Yttrium) sowie mindestens Barium, Kupfer und Sauerstoff und gegebenenfalls auch Elemente aus der Gruppe von Be, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Sc, Zr, Hf, Pt, Pd, Os, Ir, Ru, Ag, Cu, Au, Hg, Ag, Ti, Pb, Bi und S. Die dreiwertigen Elemente dienen dabei bevorzugt als Ersatz von Yttrium und die zweiwertigen bevorzugt zur Modulation der Elektronenstruktur bzw. zum teilweisen Ersatz von Barium. Seltenerd-Elemente SE im Sinne dieser Anmeldung schließen auch Lanthan und Yttrium mit ein. Unter den Seltenerd-Elementen sind Y, La, Ce, Nd, Sm, Pr, Eu, Gd, Yb, Dy, Er bevorzugt, wobei Ce, Pr und Sm nur als 30 Anteil an Mischkristallen neben anderen Seltenerd-Elementen bevorzugt sind. Cer kann dabei zur Verfeinerung der Partikel der 211-Phase und ähnlicher Pinning-Zentren dienen. Besonders bevorzugt sind Y, Yb, Dy, Er und Nd.

Bevorzugt ist ein Material des Formkörpers oder/und ein Auftragsmaterial

35 ausgewählt aus der Gruppe von Materialien auf Basis von Y-Ea-Cu-O, (Y,SE)-Ea-Cu-O, SE-Ea-Cu-O, wobei Anteile dieser chemischen Elemente durch andere, nicht

5 genannt, substituiert sein können und wobei Ea für mindestens ein Erdalkalimetall steht.

Als Hochtemperatursupraleitende Materialien eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren solche, bei denen das zu modifizierende bzw. das modifizierte

10 Supraleitermaterial des Formkörpers oder/und das Auftragsmaterial Phasen enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe von Phasen mit einer annähernden Zusammensetzung von  $Y_1Ba_2Cu_3O_{x_1}$ ,  $Y_2Ba_1Cu_1O_{w_1}$ ,  $Yb_1Ba_2Cu_3O_{x_1}$ ,  $Yb_2Ba_1Cu_1O_{w_1}$ ,  $Sm_1Ba_2Cu_3O_{x_1}$ ,  $Sm_2Ba_1Cu_1O_{w_1}$ ,  $Nd_1Ba_2Cu_3O_{x_1}$ ,  $Nd_2Ba_1Cu_1O_{w_1}$ ,  $Dy_1Ba_2Cu_3O_{x_1}$ ,  $Dy_2Ba_1Cu_1O_{w_1}$ ,  $Er_1Ba_2Cu_3O_{x_1}$ ,  $Er_2Ba_1Cu_1O_{w_1}$ ,  $Eu_1Ba_2Cu_3O_{x_1}$ ,  $Eu_2Ba_1Cu_1O_{w_1}$ ,  $Gd_1Ba_2Cu_3O_{x_1}$ ,  $Gd_2Ba_1Cu_1O_{w_1}$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $Pt$ ,  $PtO_2$ ,  $Ag$  und  $AgO_2$ , wobei Y, Yb, Sm oder/und Nd teilweise auch durch andere Lanthaniden einschließlich Y

15 substituiert sein können und wobei Ag,  $AgO_2$  oder/und auch andere verwandte chemische Elemente auftreten können.

20 Es ist bekannt, daß alle diese supraleitenden Phasen oft eine Zusammensetzung aufweisen, die von der Stöchiometrie der jeweiligen allgemeinen Formel signifikant abweicht. Die Zusammensetzung dieser Phasen und die Substitution durch andere chemische Elemente ist dem Fachmann grundsätzlich bekannt.

25 Der unbehandelte oder/und der behandelte Formkörper des Supraleitermaterials, das Auftragsmaterial oder/und das Schichtmaterial können zusätzlich Calcium oder/und andere Kationen aufweisen, die die Bandstruktur der Elektronen verändern und zu höheren kritischen Transportstromdichten beitragen. Der Formkörper des Supraleitermaterials oder/und das Auftragsmaterial können auch mindestens einen Gradienten bezüglich der chemischen Zusammensetzung, des Gefüges oder/und der peritektischen, Fließ- oder Schmelztemperatur aufweisen

Körner (= sogenannte kristallographische „Domänen“) im Sinne dieser Anmeldung werden durch mindestens eine Korngrenze voneinander getrennt oder/und weisen 35 unterschiedliche kristallographische Orientierungen auf.

5 Magnetische Domänen im Sinne dieser Anmeldung werden mindestens eine Domänengrenze voneinander getrennt, wobei die Domänen auch gleichartig orientiert sein können und sogar einem einzigen Korn angehören können, wobei die Domänengrenze ggf. nur durch einen Fehler wie einen Riß (= Domänengrenze) zwischen zwei verschiedenen magnetischen Bereichen gebildet wird. Die magnetischen Domänen entsprechen dabei nicht notwendigerweise wie bei Permanentmagneten üblich Bereichen ausgerichteter magnetischer Momente, sondern werden je nach den Bedingungen des zum Aufmagnetisieren angewandten Feldes orientiert. Die magnetischen Domänen werden in dieser Anmeldung im weiteren nur als „Domänen“ bezeichnet.

15 Ziel der Weiterentwicklung und Optimierung derartiger Formkörper ist es, möglichst hohe Werte der Remanenzinduktion und der kritischen Transportstromdichte zu erzeugen, was beim gleichen technischen Einsatz die Verwendung von kleineren erfindungsgemäß modifizierten Formkörpern ermöglicht. Falls der Formkörper nach der Texturierung eine inhomogene Verteilung supraleitender Eigenschaften, insbesondere zu den Randbereichen hin, aufweist, so ist der Formkörper insbesondere im Randbereich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren stärker oder in besonderer Weise zu modifizieren, um eine Homogenisierung der Verteilung der supraleitenden Eigenschaften zu erreichen.

25 Formkörper als Vorläufermaterial für das erfindungsgemäße Verfahren, die nur mit einem Korn oder mit wenigen Körnern bzw. mit nur einer magnetischen Domäne oder mit wenigen magnetischen Domänen versehen sind, werden vorzugsweise in einem modifizierten Schmelztexturwachsungsverfahren wie z.B. dem Melt-textured-growth-Verfahren, in einem Top-seeded-melt-growth-Verfahren mit einem oben aufsitzenden Keim, in einem Zonenschmelzverfahren wie dem Vertical-gradient-freeze-Verfahren oder in einem Einkristallzüchtungsverfahren wie z.B. dem modifizierten Bridgman-Verfahren hergestellt. Formkörper, die in einem dieser Verfahren hergestellt wurden, weisen manchmal nur ein bis sechs magnetische Domänen auf. Wenn derartige Proben Risse oder/und verunreinigte oder strukturell

35 gestörte Bereiche aufweisen, können diese Defekte verfüllt oder/und ausgeheilt

5 werden, durch die aufgespaltenen magnetischen Domänen können ausgeheilt werden.

Diese Verfahren, die der Herstellung eines Vorläufermaterials auf Basis von (Y/Se)BaCuO für das erfindungsgemäße Verfahren dienen, haben üblicherweise folgendes vereinfacht gemein:

10 Zunächst werden die z.B. vorgesinternten Formkörper auf Basis von (Y/Se)BaCuO auf eine Temperatur aufgeheizt, die oberhalb der peritektischen Temperatur oder Schmelztemperatur des entsprechenden Vorläufermaterials liegt. Diese Temperatur wird so lange gehalten, bis das gesamte Vorläufermaterial in den teilweise

15 schmelzflüssigen Zustand übergegangen ist, in dem z.B. die  $Y_2Ba_1CuO_5$ -Phase mit einer Ba- und Cu-reichen Schmelze im Gleichgewicht steht. Der darauf folgende Verfahrensabschnitt kann der eigentliche Texturierungsschritt sein. Er bestimmt das Wachstum der Körner und damit die Gefügestruktur des resultierenden Formkörpers. Hier kommen die Unterschiede der einzelnen Verfahren zum

20 Ausdruck. Abschließend erfolgt die wieder allen Verfahren gemeinsame Abkühlung, bei der die Temperatur wieder auf Raumtemperatur zurückgeführt wird. Bei diesem Abkühlen kann eine Anreicherung mit Sauerstoff erfolgen, vor allem bei einem langsamen Abkühlen im Temperaturbereich von etwa 500 bis 350 °C bzw. bei einer Haltezeit in diesem Temperaturbereich unter Verwendung eines fließenden

25 Sauerstoff-reichen Gasstromes. Anderenfalls muß der Formkörper nach der Texturierung in mindestens einer weiteren Wärmebehandlung mit Sauerstoff angereichert werden. Die Gefügestruktur der so hergestellten Formkörper wird je nach Verfahren aus einem oder mehreren Körnern gebildet. Diese Körner setzen sich ihrerseits aus Platten zusammen, die durch Kleinwinkelkorngrenzen von

30 weniger als 1° voneinander getrennt sind. Je nach dem Herstellungsverfahren und der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials sind kugel- oder nadelförmige Partikel der Phase 211 mit Durchmessern von etwa 100 nm bis zu 100 µm im ganzen Formkörper verteilt. Im folgenden werden die charakteristischen Verfahrensschritte und -merkmale der wichtigsten Texturierungsverfahren dargestellt:

1.) Melt-textured-growth-Verfahren (MTG):

5 Dieses Verfahren ist ein nicht gerichtetes Texturierungsverfahren ohne räumlichen Temperaturgradienten. Die Texturierung erfolgt vor allem durch langsames Abkühlen des Formkörpers aus dem teilweise schmelzflüssigen Zustand heraus auf Temperaturen unterhalb der peritektischen bzw. Schmelztemperatur. In diesem

10 Abkühlschritt bilden sich Körner z.B. der Phase  $(Y, SE)_2Ba_2Cu_3O_{7-x}$  aus, deren Größe und Anzahl je Volumeneinheit (= Anzahldichte) von der gewählten Abkühlrate stark abhängt. Die kristallographische Orientierung dieser Körner ist weitgehend regellos verteilt, wobei viele Großwinkelkorngrenzen im Formkörper vorhanden sein können.

#### 15 2 ) Vertical-gradient-freeze-Verfahren (VGF):

Dieses Verfahren ist ein gerichtetes Schmelztexturierungsverfahren. Ein aus z.B. acht einzeln regelbaren Zonen aufgebauter stationärer Ofen wird so angesteuert, daß ein Temperaturprofil durch die ebenfalls stationär gehaltene Probe geführt wird

20 Der vertikale Temperaturgradient kann dabei z.B. 25 K/cm betragen. Im Bereich der peritektischen Temperatur bzw. Schmelztemperatur wird oft mit etwa 1 K/h abgekühlt. Die dabei entstehenden schmelztexturierten Formkörper enthalten im zuerst aufgeschmolzenen Bereich bedingt durch die regellose Keimbildung mehrere Körner. Dabei setzen sich in dem auf die Keimbildung folgenden Kornwachstum solche Körner durch, deren c-Achsen im wesentlichen parallel zu dem bei der Herstellung vorherrschenden Temperaturgradienten ausgerichtet sind. Der Orientierungsunterschied zwischen solchen bevorzugt wachsenden Körnern kann dabei bis zu etwa 15 ° betragen.

#### 30 3 ) Modifiziertes Bridgman-Verfahren:

Bei diesem Verfahren kann die Probe bevorzugt vertikal in Beziehung zu einem stationären, oft aus drei Zonen bestehenden Ofen bewegt werden. Dabei kann die Probe entweder durch eine geeignete Unterlagenkonstruktion wie z.B. durch einen Tiegel gestützt oder an einer Zugvorrichtung aufgehangen werden. Die Temperatur der oberen Zone beträgt oft typischerweise etwa 850 °C, die der mittleren etwa 1150 °C und die der unteren Zone etwa 750 °C. Im Bereich der peritektischen Temperatur

5 wird so ein Gradient von beispielsweise etwa 20 K/cm erzeugt, durch den die Probe mit einer Geschwindigkeit von z.B. 1 mm/h hindurchgeführt werden kann. Dies entspricht dann einer Abkühlrate von etwa 2 K/h.

Die zylindrischen Proben sind oft etwa 12 cm lang und haben oft einen Durchmesser von etwa 6 mm. Unterhalb einer ca. 2 bis 3 cm langen Keimbildungszone, in der unterschiedlich orientierte Körner im Wachstum konkurrieren, sind die Proben üblicherweise eindomänig und weisen dann zwangsläufig nur ein Korn auf. Die c-Achse ist in diesem eindomänigen Bereich oft um etwa 45 ° gegen die Probenachse geneigt.

#### 15 4 ) Top-seeded-melt-growth-Verfahren (TSMG):

Dieses Verfahren ermöglicht die Herstellung von kristallographisch eindomänigen Formkörpern mit einer kristallographischen Orientierung, die durch die Orientierung des auf die Oberfläche des Vorläufermaterials aufzubringenden geeigneten

20 Impfkristalls (Keim) vorgegeben werden kann. Der Impfkristall muß dabei aus einem Material bestehen, das auch bei Temperaturen oberhalb der peritektischen oder Schmelztemperatur des zu texturierenden Materials noch in kristalliner Form vorliegt. Für die Beherrschung der Orientierung müssen die Gitterparameter des Keimmaterials näherungsweise denen des zu texturierenden Materials entsprechen

25 Das Aufbringen des Keimes kann dabei vor dem eigentlichen Texturierungsschritt durch Einpressen, Versintern oder einfach durch Auflegen sowie während des Texturierungsverfahrens durch Auflegen auf die bereits erhaltene Probe erfolgen

30 Das so mit einem Keim versehene Vorläufermaterial wird in einen teilweise schmelzflüssigen Zustand überführt und rasch auf eine Temperatur unterhalb der peritektischen oder Schmelztemperatur des zu texturierenden Materials abgekühlt, bei der im direkten Kontakt zum Impfkristall eine Keimbildung und ein Wachstum insbesondere der Körner der Phase  $(Y, SE)_2Ba_2Cu_3O_{7-x}$  einsetzt, die Unterkühlung in anderen Bereichen des Formkörpers für die Keimbildung und das Kornwachstum noch nicht ausreicht. Bei dieser Temperatur wird oft eine Haltezeit im Temperaturprofil gewährt, um das Wachstum des zentralen Korns zu stabilisieren

5 Die darauffolgende Temperaturführung muß vor allem das Wachstum der Keime, die entstehende Kristallisationswärme abzuführen und das stabile Wachstum des zentralen Korns zu erhalten und das Wachstum weiterer Körner zu unterdrücken. Das kann durch eine ausreichend langsame Abkühlung und/oder das Einfügen weiterer Haltezeiten erreicht werden.

10

Die so hergestellten Proben bestehen aus einem einzigen Korn mit einer Orientierung, die der durch den Impfkristall vorgegebenen im wesentlichen entspricht. In der Regel wird dabei eine Ausrichtung der c-Achse senkrecht zu einer der Flächen der Geometrie des Formkörpers bevorzugt. Die Substruktur dieser Körner wird wie bei den anderen Verfahren zur Ausbildung eines Vorläufermaterials im wesentlichen aus plattenförmigen Körnern gebildet, die durch Kleinwinkelkorngrenzen von weniger als  $1^\circ$  voneinander getrennt sind.

15

Erfindungsgemäßes Vergütungsverfahren:

20

Ein auf den Formkörper aufgebracht Auftragsmaterial dient dazu, während des Brandes mindestens teilweise auszulaufen und ggf. sogar auf der Fläche des Formkörpers zu spreiten.

25 Für die Auswahl des Materials eines Keimes, eines Supraleitermaterials, eines Auftragsmaterials, das beim Brand in das Schichtmaterial übergehen bzw. mit diesem chemisch identisch sein kann, und eines Schichtmaterials ergibt sich folgende Temperaturabfolge, wobei mit T die jeweilige peritektische oder Schmelztemperatur gemeint ist und wobei die Verwendung eines Keimes nur zur Herstellung eines geeigneten Vorläufermaterials für das erfindungsgemäße Vergütungsverfahren dient:

30

$$T_{\text{Keimmaterial}} \geq T_{\text{Supraleitermaterial}} \geq T_{\text{Schichtmaterial}}$$

35 Für die Phasen der allgemeinen Zusammensetzung  $(Y,SE)_x(Ba_2Cu_3O_{7-x})$  gelten näherungsweise folgende peritektische bzw. Schmelztemperaturen (Tabelle 1):

	$T_p$ (° C)
Nd	1090
Sm	1090
Eu	1060
Gd	1050
Dy	1030
Y	1010
Ho	1000
Er	990
Tm	980
Yb	960
Lu	900
	880

5

Die Tabelle 1 gibt grundsätzlich Anhaltlinien zur Auswahl der geeigneten Paarungen von Elementen. Gemische verschiedener Elemente, der Einsatz von Druck bzw. Unterdruck, Gehalte an Substanzen, die den Schmelzpunkt oder die peritektische Temperatur absenken, und insbesondere der Sauerstoffpartialdruck können jedoch eine deutliche Temperaturveränderung und ggf. auch eine Änderung der in der Tabelle 1 aufgeführten Reihenfolge bedingen.

10

Es ergeben sich folgende Paarungen als bevorzugte Paarungen der für Y/SE beteiligten Elemente für die Temperaturabfolge und für die Auswahl der Materialien, die vor allem Phasen der allgemeinen Zusammensetzung  $(Y,SE)_x(Ba_2Cu_3O_{7-x})$  enthalten (Tabelle 2):

15

Keim	Supraleitermaterial	Schichtmaterial
Nd $\geq$	Sm	$\geq$ Dy
20 Nd $\geq$	Dy	$\geq$ Y
Nd $\geq$	Y	$\geq$ Yb
Nd $\geq$	Sm	$\geq$ Yb
Sm $\geq$	Y	$\geq$ Yb
Sm $\geq$	Gd	$\geq$ Y

5	Eu	≥	Dy	≥	Er
	Eu	≥	Y	≥	Yb
	Gd	≥	Y	≥	Yb
	Dy	≥	Er	≥	Yb

- 10 In der Tabelle bleibt unberücksichtigt, daß das Supraleitermaterial vor der Behandlung mit einem Keim eine etwas andere Zusammensetzung und andere Eigenschaften aufweisen kann als nach der Bekeimung. Auch hierbei ist nur die Modifizierung des Supraleitermaterials mit dem Schichtmaterial erfindungsgemäß.
- 15 Das Auftragsmaterial wird vorzugsweise in einer Schichtdicke im Bereich von 1 µm und 5 mm aufgebracht, besonders bevorzugt im Bereich von 10 µm bis 3 mm, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 50 µm und 2 mm.
- 20 Als Auftragsmaterial, das für die Beschichtung zumindest eines Teils der Oberfläche des zu modifizierenden Formkörpers vorgesehen ist, kann ein Pulver, ein Formkörper oder/und eine Beschichtung aufgebracht werden, als Formkörper vorzugsweise ein gepreßter, kalzinierter, gesinterter oder erschmolzener, ggf. texturierter oder schmelztexturierter Formkörper und als Beschichtung vorzugsweise eine physikalisch oder/und chemisch abgeschiedene, im wesentlichen durch Fällen, Zersetzungsreaktion, Sprühen bzw. Sprühyrolyse hergestellte Beschichtung wie z.B. Laserablation, Gasphasenabscheidung, Sputtern, Aufdampfen, Zerstäuben, CVD, PVD, Sol-Gel-Verfahren. Hierbei können Oxide, Hydroxide, Carbonate, Nitrate und ähnliche Precursormaterialien wie Citrate und Oxalate verwendet werden, aber auch Materialien zur Schmelzpunktsabsenkung wie Halogenide, insbesondere Fluoride. Insbesondere bei im Vergleich zum Supraleitermaterial im wesentlichen artigen Material ist es erforderlich, daß das Auftragsmaterial einen geringeren Schmelzpunkt oder peritektischen Punkt aufweist als das zu modifizierende Supraleitermaterial, weshalb sich ein Zusatz empfiehlt, mit dem der Schmelzpunkt erniedrigt bzw. die peritektische Temperatur abgesenkt werden kann.
- 35 Ein pulverförmiges Auftragsmaterial, zu dem auch ein einphasiges oder mehrphasiges Pulver, eine Pulvermischung oder/und ein Granulat gezählt wird, kann

- 5 u.a. aufgetragen oder aufgestrichen werden, ein Formkörper des Auftragsmaterials kann auf der entsprechenden Oberfläche des Formkörpers des Supraleitermaterials aufgesetzt bzw. geklebt werden, z.B. aus der Gasphase heraus oder mit einem Aerosol kann die Beschichtung des zu modifizierenden Formkörpers vorgenommen werden.
- 10 Der beschichtete Formkörper des Supraleitermaterials kann so lange bei einer Temperatur gehalten werden, bei der das Formkörpermaterial noch nicht schmilzt oder/und noch nicht fließfähig ist, aber bei der das Auftragsmaterial im zumindest teilweise aufgeschmolzenen oder/und fließfähigen Zustand ist und wobei mindestens ein Teil eines Oberflächen-nahen Bereiches des Formkörpers bei dieser Temperatur oder/und einem nachfolgenden Abkühlen modifiziert wird, so daß ein Teil des Auftragsmaterials in das zu modifizierende Supraleitermaterial eindiffundieren bzw. eindringen kann. Hierbei können Poren, Risse und Mikrorisse geschlossen werden und kann eine feste Verzahnung durch chemische oder physikochemische Reaktionen an den Grenzflächen auftreten. Ferner können bestimmte Elemente auch tiefer in das zu modifizierende Supraleitermaterial eindiffundieren. Das Auftragsmaterial kann u.U. weitestgehend eindiffundieren, eindringen und ggf. ungeordnet verdampfen, so daß bei dünneren Beschichtungen evtl. nur eine sehr dünne Restschicht oder gar keine restliche Schicht mehr auf dem modifizierten Formkörper nach dem Brand übrigbleibt. Bei der Modifizierung des Supraleitermaterials kann einerseits im Formkörper des Supraleitermaterials oder/und andererseits im aus dem Auftragsmaterial erzeugten Schichtmaterial ein Gradient erzeugt werden, z.B. als Gradient eines bestimmten Elementes, der auch die Eigenschaften des Materials graduell beeinflussen kann. Durch die Modifizierung und Kristallisation bildet sich oft auf der modifizierten Fläche des Formkörpers im Brand eine Pyramide mit sehr flachen Flanken aus. Der restliche Keim, das Schichtmaterial, die in Form einer sehr flach ausgebildeten Pyramide gewachsenen Kristallflächen oder/und die Unebenheit des erzeugten Formkörpers werden danach vorzugsweise mechanisch entfernt, z.B. durch Sägen, Schleifen, Lappen oder/und Polieren, und ggf. nachträglich einer Wärmebehandlung unterzogen, die der Sauerstoffanreicherung oder/und dem Austeilen des Materials dienen kann.



5 Der zu modifizierende Formkörper weist vorzugsweise eine relative Dichte von mindestens 80 % auf, besonders bevorzugt von mindestens 95 %, jedoch können in Ausnahmefällen auch weniger dichte Formkörper Vorteile bieten, wenn sie erfindungsgemäß behandelt werden.

10 Der Formkörper des Supraleitermaterials kann während der Brände und Wärmebehandlungen so gesetzt werden, daß er außer zum Auftragsmaterial nur in direktem Kontakt mit einem Material auf Basis  $(Y/SE)BaCuO_3$  steht, vorzugsweise mit einem Material von Phasen auf Basis  $Y_2BaCuO_3$ . Dies hilft, Kontaktreaktionen und ein partielles Zerfließen des supraleitenden Formkörpers beim Brand bzw. das Auftreten mechanischer Spannungen zu vermeiden. Feuerleichtsteine sowie Brennhilfsmittel auf Basis  $MgO$  oder  $Al_2O_3$  sind daher weniger geeignet.

20 Die Abkühlung nach bzw. beim Modifizieren des Supraleitermaterials sowie nach einer nachträgliche Wärmebehandlung erfolgt möglichst langsam, um die Ausbildung von Rissen, Mikrorissen und Abplatzungen zu vermeiden, vorzugsweise langsamer als 30 K.

25 Der Formkörper kann während des Abkühlens oder/und während einer erneuten Wärmebehandlung mit Sauerstoff angereichert werden, um die supraleitenden Eigenschaften zu erzeugen oder/und zu verbessern. Die Modifizierung des Supraleitermaterials kann zur Ausbildung von Defekten im Kristallgitter des Formkörpers führen, die zur Steigerung der magnetischen Eigenschaften beitragen. Hierbei kann es sich um Punktdefekte, insbesondere Fehlstellen aufgrund des Einbaus zu großer Kationen in das üblicherweise tetragonale Perowskit-Kristallgitter, Leerstellen, Korngrenzen handeln, es kann aber auch zur Veränderung der Porenstruktur kommen.

35 In einer bevorzugten Ausgestaltung, vor allem, wenn ein Formkörper nur ein Korn oder nur wenige Körner oder/und sogar nur eine magnetische Domäne oder nur wenige magnetische Domänen aufweist, wird ein Riß, eine Korngrenze oder/und ein verunreinigter oder strukturell gestörter Bereich entfernt, insbesondere durch Sägen,

5 wobei der entfernte Bereich danach im weiteren erfindungsgemäßen Verfahren wie ein Riß behandelt wird. Hierdurch ist es u. a. möglich, fehlerhafte Formkörper gänzlich auszuheilen oder besonders große Formkörper mit besseren Eigenschaften als derzeit technisch möglich herzustellen. Das erfindungsgemäße Verfahren kann in vorteilhafter Weise auch so ausgeführt werden, daß das fließfähige Auftragsmaterial bei hoher Temperatur zumindest teilweise in einen Riß oder/und in einen z. B. durch Sägeschnitt entfernten Bereich des Formkörpers eindringt.

Vorzugsweise weist der Formkörper des Supraleitermaterials vor der Modifizierung und Wärmebehandlung nur ein bis hundert Körner oder/und ein bis hundert Domänen auf, um bei der Modifizierung und ggf. bei den nachfolgenden Wärmebehandlungen die Zahl der Körner bzw. Domänen möglichst auf ein bis acht zu verringern. Je großvolumiger jedoch die Formkörper sind, desto mehr Körner bzw. Domänen können sie enthalten. Es kann sogar von einem texturierten polykristallinen Formkörper mit einer sehr hohen Anzahl an Körnern ausgegangen werden.

20 Vorzugsweise weist der Formkörper des Supraleitermaterials nach der Modifizierung und ggf. nach der Wärmebehandlung nur ein bis hundert Körner oder/und ein bis hundert Domänen auf, insbesondere bis 50, besonders bevorzugt nur ein bis 20, ganz besonders bevorzugt nur ein bis acht Körner bzw. Domänen oder sogar nur ein Korn und bis zu vier Domänen.

30 Grundsätzlich sind alle Geometrien von Formkörpern für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren bzw. nach der Modifizierung in diesen Formen für den technischen Einsatz geeignet. Bevorzugt und derzeit gebräuchlich sind solche, die im wesentlichen in Form von Platten, Scheiben, Quadern, Vollzylindern, Hohlzylindern, Ringen, Rohren, Stäben, Bändern, Drähten oder Spulen vorliegen, wobei Winkelabweichungen, Kantenbrüche, Kantenabrundungen, zusätzliche Ausnehmungen wie z. B. Bohrungen und Nuten sowie zusätzliche vorstehende Partien wie Stege, Nasen und ähnliche geometrische Abwandlungen auftreten können. Platten können einen quadratischen oder rhombischen Grundriß aufzeigen.

5 Ein großformatiger Formkörper des Supraleitermaterials (z.B. YBCO) wird in Abständen von mehreren Zentimetern in einem Abstand zueinander stehende Keime (= Stellen mit einem Auftragsmaterial) aufweisen, deren Kristallorientierungen der c-Achsen vorteilhafterweise entweder im wesentlichen parallel zu einer der Hauptrichtungen der Geometrie des Formkörpers, z.B. im wesentlichen parallel zu der Zylinderachse eines Zylinders, oder im wesentlichen senkrecht dazu stehen. Das hat den Vorteil, daß die Vorzugsorientierung der c-Achse, zu der die Ebene besonders guter Supraleitung senkrecht steht, so angeordnet ist, daß eine höhere kritische Transportstromdichte durch die Ausrichtung in Fließrichtung des elektrischen Stromes erreicht wird, ein hoher Strom fließen kann und eine starke Magnetisierung erzielt wird. Mit der Kristallorientierung des Keims kann die Kristallorientierung im zu modifizierenden Formkörper gesteuert werden. Dann ist es auch möglich, bei einem Rohr oder Ring durch entsprechende Anordnung mehrerer Keime eine Ausrichtung der c-Achse in radialer Richtung zu erzeugen, so daß die Ebene der stärksten Supraleitung in der Rohrwandung liegt und somit für den Einsatzzweck optimal angepaßt werden kann. Das setzt aber voraus, daß in bestimmten Winkelgraden um die Zylinderachse herum eine neue Domäne oder/und ein neues Korn vorliegt, um die Orientierung entsprechend der Krümmung des Formkörpers anzupassen. Solche Formkörper bedingen dann zwangsläufig eine je nach Größe etwas erhöhte oder sogar deutlich höhere Zahl an Domänen bzw. Körnern, z.B. sechs bis vierundzwanzig.

25 Ein großformatiger Formkörper des Supraleitermaterials kann vorteilhafterweise in mehreren Segmenten hergestellt werden, die ggf. aneinandergepaßt oder besser sogar miteinander gefügt werden. Das Fügen kann insbesondere durch Wärmebehandlung bei einer Temperatur erfolgen, bei der das Formkörpermaterial noch nicht schmilzt oder/und noch nicht fließfähig ist, aber bei der das Auftragsmaterial im zumindest teilweise aufgeschmolzenen oder/und fließfähigen Zustand ist und wobei mindestens ein Teil eines Oberflächen-nahen Bereiches des Formkörpers bei dieser Temperatur oder/und einem nachfolgenden Abkühlen modifiziert wird - ggf. unter Druck und ggf. unter Zusatz eines Auftragsmaterials auf den miteinander zu fügenden Grenzflächen, aber auch z.B. durch eine einfache Klebung.

5 Für Formkörper, deren Oberflächen eine bestimmte Oberflächengüte, z.B. einen Mittenrauhwert  $R_a$  bestimmter Größe oder als Funktionsflächen eine bestimmte Form der Abbot'schen Tragkurve, erfordern oder bei deren Geometrie bestimmte Maße von Längen, Winkeln oder/und Form- und Lagetoleranzen wie z.B. Ebenheit oder Parallelität eingehalten werden sollen, wird es oft notwendig sein, daß der Formkörper nach dem Abkühlen oberflächlich mechanisch nachbearbeitet wird, z.B. durch Schleifen, Läppen, Polieren oder/und Trommeln. Hierbei kann es auch sinnvoll sein, scharfe Kanten durch Schleifen mit einer Fase oder Verrundung bzw. durch Trommeln mit einer Verrundung zu versehen.

10 Ferner wird die Aufgabe gelöst mit einem Formkörper aus einem Supraleitermaterial auf Basis  $(Y/SE)_x BaCuO_3$ , der erhältlich ist durch ein Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17 und der mindestens ein Seltenerd-element ausgewählt aus der Gruppe von Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu enthält und der einen Maximalwert der Remanenzinduktion bei 77 K und 0 T von mindestens 1100 mT aufweist, vorzugsweise von mindestens 1200 mT, ganz besonders bevorzugt von mindestens 1300 mT, vor allem von mehr als 1400 mT.

20 Vorzugsweise ist der Formkörper ein Zylinder, ein Ring, ein Rohr oder eine Scheibe im wesentlichen bestehend aus einem oder mehreren Segmenten, der eine Ausrichtung der c-Achsen der Körner oder des einen Korns aufweist im wesentlichen in Richtung der Zylinderachse/Plattenachse oder einer anderen Hauptrichtung des Formkörpers oder senkrecht zu ihr.

25 Der Formkörper kann dadurch gekennzeichnet sein, daß er im wesentlichen eine Zusammensetzung von  $(Y/SE)_x Ba_2Cu_3O_{7-x}$  mit x im Bereich von 6,5 bis 7 aufweist, wobei Y oder/und SE im Überschuß auftreten kann. Vorteilhafterweise weist er zu mehr als 60 Vol.-%, besonders bevorzugt zu mehr als 70 oder zu mehr als 80 Vol.-%, eine Phase der Zusammensetzung  $(Y/SE)_x Ba_2Cu_3O_{7-x}$  mit x im Bereich von 6,5 bis 7 auf. Wird der Anteil der 211-Phase jedoch zu gering, können sich die supraleitenden Eigenschaften verschlechtern.

30

35

- 5 Der Formkörper kann eine kritische Transportstromdichte von mindestens  $4 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$  im externen Feld von 1 T bei 77 K aufweisen, vorzugsweise von mindestens  $6 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$ , besonders bevorzugt von mindestens  $8 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$ . Er kann auch eine Bruchzähigkeit ermittelt aus dem Rißsystem um Härteeindrücke von mindestens 1 MPa  $\sqrt{\text{m}}$  aufweisen, vorzugsweise von mindestens 1,5 MPa  $\sqrt{\text{m}}$ . Ferner kann er eine Biegebruchfestigkeit von mindestens 300 MPa, vorzugsweise von mindestens 400 MPa aufweisen.
- 10 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelang es, ohne Probleme eindomänige Formkörper mit z. B. 45 mm Durchmesser und 12 mm Höhe sowie z. B.  $40 \times 40 \times 12$  mm als quadratische Platten zu modifizieren (= zu vergüten).

Die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper können beispielsweise für Transformatoren, Stromunterbrecher, Stromzuführungen, magnetische Abschirmungen, magnetische Lager oder/und als Magnete für unterschiedliche Zwecke verwendet werden.

#### Zeichnungen

- Die Figuren zeigen die Verteilung der magnetischen Remanenzinduktion zum Beispiel 2. Figur 1 gibt die Meßergebnisse des Vorläufermaterials und Figur 2 die Meßergebnisse des erfindungsgemäß vergüteten Supraleitermaterials wieder.

#### Beispiele

Im folgenden werden die Meßmethoden aufgeführt und wird die Erfindung in ausgewählten Ausführungsformen beispielhaft dargestellt:

#### Meßmethoden:

Messung der remanenten magnetischen Feldverteilung:

- 35 Zunächst wurde der aufzumagnetisierende supraleitende Formkörper bei Temperaturen oberhalb seiner Sprungtemperatur in das Feld eines konventionellen

- 5 Elektroden eingebracht. Dabei drang das Magnetfeld voll in den in diesem Zustand befindlichen supraleitenden Formkörper ein. Dann wurde der supraleitende Formkörper unter seine Sprungtemperatur  $T_c$  in der Regel auf etwa 77 K, abgekühlt und anschließend das Feld des Elektromagneten vollständig heruntergefahren. Dabei blieb ein Teil des magnetischen Flusses, die Remanenzinduktion, im Supraleiter eingeoren. Die Messung der Verteilung dieser Remanenzinduktion erfolgte durch Abscannen der Formkörperoberfläche mittels einer HHP-VJA Mikrohallsonde der Fa. Arepoc. Die aktive Fläche der Sonde war bis zu einer Temperatur von 4,2 K herab verwendbar. Die Messungen wurden üblicherweise nur bei 77 K ausgeführt. Um die Mikrohallsonde vor einem Kontakt mit der Formkörperoberfläche während der Messung zu schützen, wurde sie in einer PTFE-Halterung versenkt gehalten. Dadurch betrug der minimale Abstand der Sonde zur Formkörperoberfläche bei der Messung 0,3 mm. Die PTFE-Halterung wurde über eine Edelstahlstange mit einem 3D-Positioniersystem verbunden. Die Steuereinheit des 3D-Positioniersystems war ein CNC-Controller C116-4 der Fa. IseI, welche über eine RS 232-Schnittstelle von einem PC angesteuert werden konnte. Die Schrittmotoren konnten mit einer minimalen Schrittweite von  $10 \mu\text{m}$  reproduzierbar positioniert werden. Der maximale Verfahrensweg in X- und Y-Richtung betrug 32 cm, der in Z-Richtung 28 cm.

- 25 Messung der Levitationskraft:

- Zur Messung der Levitationskraft der supraleitenden Formkörper wurde ein Permanentmagnet aus 100 mm Höhe in Schritten von 0,5 mm auf die Oberfläche des auf 77 K abgekühlten Formkörpers abgesenkt und wieder in seine Ausgangsposition zurückgefahren. Der dabei verwendete Magnet war gemäß Standardisierung des Fachausschusses „Supraleitungswerkstoffe“ der Deutschen Gesellschaft für Materialkunde (DGM) ein zylinderförmiger SmCo-Magnet mit einem Durchmesser von 25 mm, einer Höhe von 15 mm und einer Remanenz an der Oberfläche  $B_z(0)$  von 0,4 T. Die Positionierung erfolgte mit dem im Verfahren zur Messung der Remanenzinduktion beschriebenen Positioniersystem. Für die PC-gestützte Datenaufnahme wurde die mechanische Meßgröße Kraft in eine elektrische Meßgröße umgewandelt. Dazu wurde ein Dehnungsmeßstreifen-Sensor

5 (DMS) KAP-S 0,05 der Fa. AST Dresden GmbH verwendet. Der Sensor wurde mit der maximal möglichen Spannung von 10 V betrieben; die zulässige Grenzkraft betrug 150 N. Die Auslesung der Meßdaten des Sensors erfolgte über ein digitales Multimeter, das vom PC über eine RS 232-Schnittstelle ausgelesen werden konnte.

#### 10 Messung der Bruchzähigkeit:

Die Messung der Bruchzähigkeit konnte durch die Auswertung des von einem Vickers-Härteprüfkörper erzeugten Rißmusters erfolgen. Bei diesem nur bei spröden Materialien anwendbaren Verfahren wurden die Länge und die Konfiguration der im Härteprüfverfahren entstehenden Risse in Beziehung gesetzt zur eingesetzten Prüflast und zur ermittelten Härte des Materials. Die Härteeindrücke wurden dabei mit einem Leitz Durimed 2-Kleinlasthärteprüfer mit Lasten zwischen 10 g und 500 g bei einer Verweilzeit des Prüfkörpers auf der Oberfläche von 15 s erzeugt. Die Auswertung der Rißsysteme erfolgte mit einem Rasterelektronenmikroskop.

20

#### Messung des kritischen Transportstromes:

##### Beispiel 1

25 Das Material eines Formkörpers auf der Basis der hochtemperatursupraleitenden Ausgangszusammensetzung  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  mit 25 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und 1 mol%  $\text{CeO}_2$  wurde bei Temperaturen bis 1045 °C durch einen Schmelzwachstumsprozeß mit ober sitzendem Keim (top-seeded-melt-growth TSMG) hergestellt. Das Gefüge bestand aus YBCO 123 mit einer hohen Dichte an feinsten Partikeln von YBCO 211. Etliche Probekörper hatten die Form einer Platte von 38 x 38 mm und 12 mm Höhe. Zwei Formkörper mit Abmessungen von 20 x 20 x 12 mm wiesen seitlich der Mitte bzw. nahezu mittig einen tiefen, ca. 10 µm breiten, im wesentlichen gerade verlaufenden Riß auf. Dieser Riß beeinträchtigte die magnetischen Eigenschaften der entsprechenden Probekörper. Die bildliche Darstellung der Remanenzinduktion über

21

5 die großformatige Platte zeigte jeweils einen deutlichen Eigenschaftsabfall im Bereich des Risses.

Es wurde ein Auftragsmaterial der Ausgangszusammensetzung  $\text{Yb}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  durch Feinmahlung in ein sehr feinkörniges Pulver überführt, das in Form eines dünnen Bandes über den Riß auf die Oberfläche des Probekörpers gestreut wurde. Dabei wurde das Auftragsmaterial in einem sehr hohen Volumenüberschuß gegeben, was möglicherweise auch den Vorteil hat, daß Yttrium aufgrund von Diffusion in das YBCO-Kristallgitter eingebaut werden kann. Die so vorbereiteten Probekörper wurden zusammen mit dem Auftragsmaterial bis auf 970 °C erhitzt, dort 12 Minuten gehalten und danach abgeheizt, wobei bei 943, 940 und 900 °C jeweils eine zehn- bzw. fünfzigstündige Haltezeit gehalten wurde und dazwischen auch in 50 Stunden langsam heruntergefahren wurde, um eine Keimbildung und möglichst epitaktische Kristallisation zu bewirken. Diese Zeiten können jedoch noch deutlich abgesenkt werden. Danach wurde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Haltezeit bei Maximaltemperatur wurde vergleichsweise kurz gehalten, um ein spurbares Wachstum von  $\text{Y}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_{x-n}$ -Partikeln sowie ein Erweichen des Probekörpers zu vermeiden.

Die so ausgeheilten Probekörper zeigten einen gut und gleichmäßig verfüllten Riß, auch im untersten Teil des Risses, und wiesen jetzt bei der Messung der Remanenzinduktion ein gleichmäßiges Bild der magnetischen Eigenschaften auf, das nur noch eine einzige magnetische Domäne ohne jegliche Störung oder Beeinträchtigung zeigt. Während die magnetische Remanenzinduktion vor dem Ausheilen des seitlich die Probe durchlaufenden Risses bei dem einen Probekörper 625 mT betrug, konnte sie durch das Ausheilen auf 644 mT gesteigert werden.

30

##### Beispiel 2:

Es wurde wie in Beispiel 1 ein Formkörper der Zusammensetzung  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , der zusätzlich 25 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und 1 Gew.-%  $\text{CeO}_2$  enthält, bei Temperaturen bis zu 1045 °C in einem modifizierten Schmelztexturwachstumsverfahren (Top-seeded-melt-

35

22

5 growth-Verfahren TSMG) hergestellt. Die Abmessungen plattenförmigen Formkörpers betragen 34 x 34 x 12 mm. Der Formkörper wies nach der Texturierung keine oberflächennahen makroskopischen Risse auf. Die nach der Texturierung gemessene Verteilung der Remanenzinduktion ergab einen Maximalwert der Remanenzinduktion  $B_{z,max}$  von 820 mT (Figur 1). Die kegelförmige Geometrie dieser Verteilung zeigt die magnetische Eindringtiefe des Formkörpers

Dieser Formkörper wurde danach beschichtet und durch Infiltration erfindungsgemäß vergütet. Zunächst wurde das Infiltrat aus Yb-123-Pulver mit einem Spatel in einer Schichtdicke von etwa 2 mm auf die gesamte Formkörperoberfläche aufgebracht. Dann wurde der Formkörper mit dem Auftragsmaterial folgender Temperaturbehandlung unterzogen:

- 1 Aufheizen in 3 h auf 900 °C
- 2 Aufheizen in 1 h auf 960 °C
- 3 Haltezeit 25 h bei 960 °C
- 4 Abkühlen in 70 h auf 890 °C mit einer Abkühlrate von 1 K/h
- 5 Abkühlen in 25 h auf 20 °C.

Die nach der hierbei erfolgten Infiltration (= Vergütung) gemessene Verteilung der Remanenzinduktion ergab einen Maximalwert  $B_{z,max}$  von 1026 mT (Figur 2).

25

# Patentansprüche:

1. Verfahren zum Vergüten von Formkörpern aus einem Supraleitermaterial auf Basis (Y/Se)BaCuO, dadurch gekennzeichnet, daß auf mindestens einen Teil mindestens einer Oberfläche des Formkörpers eine Beschichtung aus einem Auftragsmaterial aufgebracht wird, wobei das Auftragsmaterial zumindest teilweise bei einer tieferen Temperatur als das Formkörpermaterial schmilzt oder/und bei einer tieferen Temperatur als jenes Material fließfähig ist, wobei der Formkörper mit dem aufgetragenen Auftragsmaterial auf eine Temperatur aufgeheizt wird, bei der das Formkörpermaterial noch nicht schmilzt oder/und noch nicht fließfähig ist, aber bei der das Auftragsmaterial im zumindest teilweise aufgeschmolzenen oder/und fließfähigen Zustand ist und wobei mindestens ein Teil eines Oberflächen-nahen Bereiches des Formkörpers bei dieser Temperatur oder/und einem nachfolgenden Abkühlen modifiziert wird, und bei dem der derart behandelte Formkörper beim Abkühlen oder/und bei einer nachfolgenden Wärmebehandlung mit Sauerstoff angereichert wird, wobei die Modifizierung zur Erhöhung der Remanenzinduktion oder/und der kritischen Stromdichte des mit Sauerstoff angereicherten Formkörpers beiträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Supraleitermaterial mindestens ein Seltenerd-Element einschließlich Lanthan und Yttrium sowie mindestens Barium, Kupfer und Sauerstoff und gegebenenfalls auch Elemente aus der Gruppe ausgewählt aus Be, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Sc, Zr, Hf, Pt, Pd, Os, Ir, Ru, Cu, Ag, Au, Hg, Ti, Pb, Bi und S enthält.

3. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper des Supraleitermaterials hergestellt wurde durch ein Schmelztexturierungsverfahren, durch ein Zonenschmelzverfahren, durch ein Einkristallzüchtungsverfahren oder durch Herstellung eines texturierten polykristallinen Supraleitermaterials.

- 5 4 Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper des Supraleitermaterials vor oder/und nach der Modifizierung ein bis hundert Körner oder/und ein bis hundert Domänen aufweist, vorzugsweise nur ein Korn und bis zu vier Domänen.
- 10 5 Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der unbehandelte oder/und behandelte Formkörper des Supraleitermaterials, das Auftragsmaterial oder/und das Schichtmaterial Phasen enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe von Phasen entsprechend einer annähernden Zusammensetzung von  $Y_1Ba_2Cu_3O_{x_1}$ ,  $Y_2Ba_1Cu_1O_{x_2}$ ,  $Yb_1Ba_2Cu_3O_{x_3}$ ,  $Yb_2Ba_1Cu_1O_{x_4}$ ,  $Er_1Ba_2Cu_3O_{x_5}$ ,  $Er_2Ba_1Cu_1O_{x_6}$ ,  $Sm_1Ba_2Cu_3O_{x_7}$ ,  $Sm_2Ba_1Cu_1O_{x_8}$ ,  $Yb_2Ba_1Cu_1O_{x_9}$ ,  $Er_1Ba_2Cu_3O_{x_{10}}$ ,  $Er_2Ba_1Cu_1O_{x_{11}}$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $Pt$ ,  $PtO_2$ ,  $Ag$  und  $AgO_2$ , wobei  $Y$ ,  $Yb$ ,  $Nd$ ,  $Ba_2Cu_3O_{x_{12}}$ ,  $Nd_4Ba_2Cu_2O_{x_{13}}$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $Pt$ ,  $PtO_2$ ,  $Ag$  und  $AgO_2$ , wobei  $Y$ ,  $Yb$ ,  $Sm$  oder/und  $Nd$  teilweise auch durch andere Lanthaniden oder  $Y$  substituiert sein können und wobei in  $Ag$  oder/und  $AgO_2$  auch andere verwandte chemische Elemente auftreten können.
- 20 6 Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der unbehandelte oder/und behandelte Formkörper des Supraleitermaterials, das Auftragsmaterial oder/und das Schichtmaterial Calcium oder/und andere Kationen aufweist, die die Bandstruktur der Elektronen verändern und zu höheren kritischen Transportstromdichten beitragen.
- 25 7 Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper des Supraleitermaterials oder/und das Auftragsmaterial mindestens einen Gradienten bezüglich der chemischen Zusammensetzung, des Gefüges oder/und der peritektischen, Fließ- oder Schmelztemperatur aufweist.
- 30 8 Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Auftragsmaterial in einer Schichtdicke im Bereich von 1  $\mu m$  und 5 mm, vorzugsweise 10  $\mu m$  bis 3 mm, besonders bevorzugt von 50  $\mu m$  und 2 mm, aufgebracht wird.
- 35

- 5 9 Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Auftragsmaterial ein Pulver, ein Formkörper oder/und eine Beschichtung aufgebracht wird – als Pulver vorzugsweise ein Pulvergemisch oder Granulat, als Formkörper vorzugsweise ein gepreßter, kalzinierter, gesinterter oder erschmolzener Formkörper, als Beschichtung vorzugsweise eine physikalisch oder/und chemisch abgeschiedene, im wesentlichen durch Füllen, Sprühen bzw. Sprühpyrolyse hergestellte Beschichtung.
- 10 10 Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein pulverförmiges Auftragsmaterial aufgebracht wird, daß ein Formkörper des Auftragsmaterials auf die entsprechende Oberfläche des Formkörpers des Supraleitermaterials aufgesetzt wird oder/und daß aus der Gasphase, aus einer Lösung oder Suspension heraus bzw. mit einem Aerosol beschichtet wird.
- 20 11 Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der beschichtete Formkörper des Supraleitermaterials so lange bei einer Temperatur entsprechend Anspruch 1 gehalten wird, daß ein Teil des Auftragsmaterials in das Supraleitermaterial eindiffundieren bzw. eindringen kann.
- 25 12 Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Modifizierung des Supraleitermaterials im Formkörper des Supraleitermaterials oder/und im aus dem Auftragsmaterial hergestellten Schichtmaterial ein Gradient erzeugt wird.
- 30 13 Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der restliche Keim, das Schichtmaterial oder/und die unebene Oberfläche des Formkörpers nach der Modifizierung des Supraleitermaterials mechanisch entfernt wird und daß der Formkörper nachträglich ggf. einer Wärmebehandlung unterzogen wird.
- 35

- 5 14 Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Formkörper des Supraleitermaterials im wesentlichen in Form von Platten, Vollzylindern, Hohlzylindern, Ringen, Scheiben, Stäben, Rohren, Drähten, Bändern oder Spulen hergestellt wird.
- 10 15 Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper des Supraleitermaterials während der Brände und Wärmebehandlungen im direkten Kontakt steht nur mit einem Supraleitermaterial auf Basis (Y/SE)BaCuO und ggf. mit einem Auftragsmaterial.
- 15 16 Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein großformatiger Formkörper des Supraleitermaterials mehrere in Abstand zueinander stehende Keime aufweist, deren c-Achsen entweder in einer der Hauptachsen oder Hauptrichtungen der Geometrie des Formkörpers oder senkrecht dazu orientiert stehen.
- 20 17 Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein großformatiger Formkörper des Supraleitermaterials in mehreren Segmenten hergestellt wird, die ggf. miteinander gefügt werden, insbesondere durch Wärmebehandlung bei einer Temperatur entsprechend Anspruch 1, ggf. unter Anwendung von Druck und ggf. unter Zusatz eines Auftragsmaterials auf den miteinander zu fügenden Grenzflächen.
- 25 18 Formkörper aus einem Supraleitermaterial auf Basis (Y/SE)BaCuO erhältlich durch ein Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß er mindestens ein Seltenerd-Element ausgewählt aus der Gruppe von Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu enthält und daß er einen Maximalwert der Remanenzinduktion bei 77 K und 0 T von mindestens 1100 mT aufweist, vorzugsweise von mindestens 1200 mT, ganz besonders bevorzugt von mindestens 1300 mT, vor allem von mehr als 1400 mT.
- 30 19 Formkörper nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß ein Zylinder, ein Ring, ein Rohr oder eine Scheibe im wesentlichen bestehend aus einem oder

- 5 mehr als ein Segmenten eine Ausrichtung der c-Achsen der Körner oder des einen Kornes aufweist im wesentlichen in Richtung der Zylinderachse/Plattenachse oder einer anderen Hauptrichtung des Formkörpers oder senkrecht zu ihr.
- 10 20 Formkörper nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß er im wesentlichen eine Zusammensetzung von (Y/SE)<sub>1-x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3-x</sub>O<sub>x</sub> mit x im Bereich von 6,5 bis 7 aufweist, wobei Y oder/und SE im Überschuß auftreten kann.
- 15 21 Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß er zu mehr als 60 Vol.-%, vorzugsweise zu mehr als 80 Vol.-%, aus einer Phase der Zusammensetzung (Y/SE)<sub>1-x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3-x</sub>O<sub>x</sub> mit x im Bereich von 6,5 bis 7 besteht, vorzugsweise zu mehr als 90 %, besonders bevorzugt zu mehr als 95 %.
- 20 22 Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 18 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß er eine kritische Transportstromdichte von mindestens  $4 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$  im externen Feld von 1 T bei 77 K aufweist, vorzugsweise von mindestens  $6 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$ , besonders bevorzugt von mindestens  $8 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$ .
- 25 23 Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 18 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Bruchzähigkeit ermittelt aus dem Rißsystem um Härteeindrücke von mindestens  $1 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$  aufweist, vorzugsweise von mindestens  $1,5 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ .
- 30 24 Verwendung eines Formkörpers aus einem Supraleitermaterial hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 17 auf Basis (Y/SE)BaCuO für Transformatoren, Stromunterbrecher, Stromzuführungen, magnetische Abschirmungen, magnetische Lager oder/und als Magnete, insbesondere als Kryolager, in Schwingungsmassenspeichern, in Teilchenbeschleunigern, in Rotoren elektrischer Maschinen.
- 35 25 Verwendung eines Formkörpers aus einem Supraleitermaterial nach einem der Ansprüche 18 bis 23 für Transformatoren, Stromunterbrecher,

Stromzuführungen, magnetische Abschirmungen, magnetische Lager oder/und als Magnete, insbesondere als Kryolager, in Schwingungsmassenspeichern, in Teilchenbeschleunigern, in Rotoren elektrischer Maschinen.

Zusammenfassung.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Vergüten von Formkörpern aus einem Supraleitermaterial auf Basis (Y/SE)BaCuO, das dadurch gekennzeichnet ist, daß auf mindestens einen Teil einer Oberfläche des Formkörpers eine Beschichtung aus einem Auftragsmaterial aufgebracht wird, wobei das Auftragsmaterial zumindest teilweise bei einer tieferen Temperatur als das Formkörpermaterial schmilzt oder/und bei einer tieferen Temperatur als jenes Material fließfähig ist, wobei der Formkörper mit dem aufgetragenen Auftragsmaterial auf eine Temperatur aufgeheizt wird, bei der das Formkörpermaterial noch nicht schmilzt oder/und noch nicht fließfähig ist, aber bei der das Auftragsmaterial im zumindest teilweise aufgeschmolzenen oder/und fließfähigen Zustand ist und wobei mindestens ein Teil eines Oberflächen-nahen Bereiches des Formkörpers bei dieser Temperatur oder/und einem nachfolgenden Abkühlen modifiziert wird, und bei dem der derart behandelte Formkörper beim Abkühlen oder/und bei einer nachfolgenden Wärmebehandlung mit Sauerstoff angereichert wird, wobei die Modifizierung zur Erhöhung der Remanenzinduktion oder/und der kritischen Stromdichte des mit Sauerstoff angereicherten Formkörpers beiträgt.

Die Erfindung betrifft außerdem einen Formkörper aus einem Supraleitermaterial auf Basis (Y/SE)BaCuO, der erhältlich ist durch o.g. Verfahren, der mindestens ein Seltenerd-Element ausgewählt aus der Gruppe von Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu enthält und der einen Maximalwert der Remanenzinduktion bei 77 K und 0 T von mindestens 1100 mT aufweist.



Fig. 2

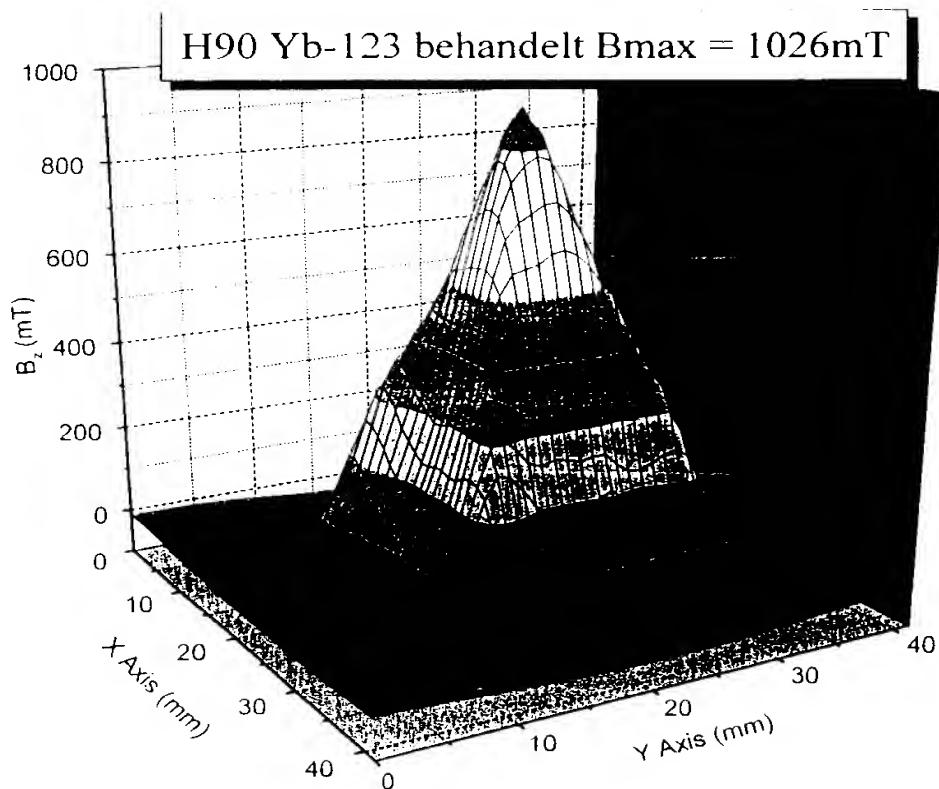
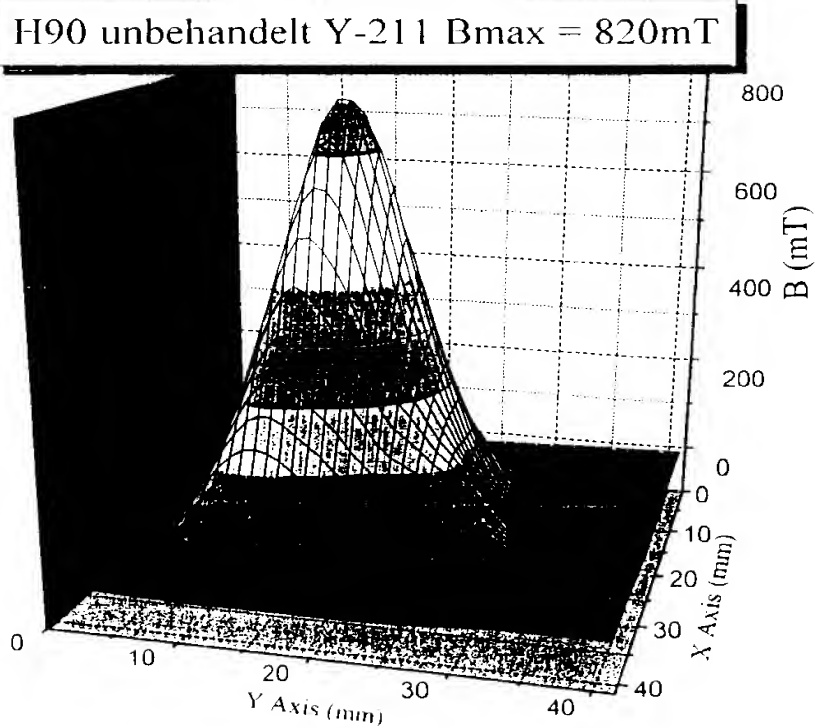


Fig. 1





...